



特開平4-91160 (3)

以上の7つの発明について以下に詳しく説明す  
まざ本発明の第1および第2である硬化性ポリ  
エーテル樹脂成形物との硬化体につ  
いて説明する。



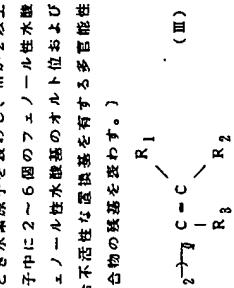
( II )

昭和十九年九月二十一日

は、ポリエチレン樹脂の成形として用いられる不飽和基を含むポリエチレン樹脂とは、ポリエチレン樹脂に対して開環として炭素-炭素二重結合を有するモノマーまたは炭素-炭素三重結合を有するアルケニルモノマーを導入したものと指す。その好適な例としては、(I)で表わされるポリエチレン樹脂と(II)で表わされるポリアルケニルエチレン樹脂と一般式(III)のアルケニルハロゲン化エチレンおよび(IV)のアルキニルハロゲン化エチレン樹脂であって、

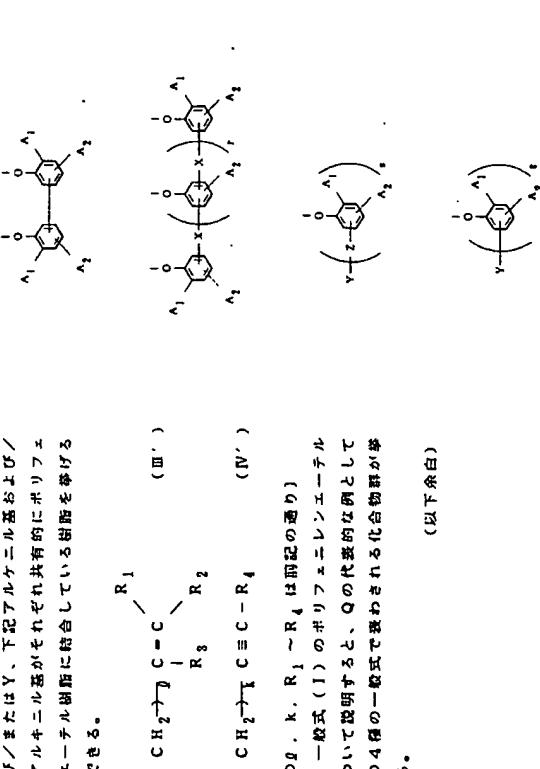
$$Q-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{J}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{R} \quad (I)$$

$$\text{Q}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{J}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{R} \quad (II)$$



(IV)  
 $\begin{array}{l} 2 \rightarrow \text{Y} \\ \quad C \equiv C - R_4 \end{array}$   
 kは各々独立に1～4の整数であり、  
 絶対に端部、真ん中またはヨウ素であ  
 る。] 4は各々独立に水素、メチル基また

(式中、 $A_1$ 、 $A_2$ は同一または異なる烷基基  
 1～4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪族  
 壓化水素基およびそれらの置換誘導体、アラル  
 キル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、  
 スルホニル基、カルボニル基を表わし、Yは脂肪族  
 置換水素基およびそれらの置換誘導体、芳香  
 置換水素基およびそれらの置換誘導体、アラ  
 キル基およびそれらの置換誘導体を表わし、Z  
 は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表  
 わし、 $A_2$ と直接結合した2つのフェニル基、 $A_2$   
 とX、 $A_2$ とY、 $A_2$ の結合位置はすべて  
 フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示  
 し、rは0～4、sは2～6の整数を表わす。)  
 具体例として、



おおび／またはY、下記アルケニル基おおび／またはアルキニル基がそれぞれ共存的にボリフェレンエーテル樹脂に結合している樹脂を擧げる事ができる。

$$\begin{array}{ccc} \text{C} & \xrightarrow{\quad} & \text{C} - \overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_3}{\text{C}}} \\ \text{H}_2 & & | \\ & & \text{R}_2 \end{array} \quad (\text{III'})$$

$$\begin{array}{ccc} \text{C} & \xrightarrow{\quad} & \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}_4 \\ \text{H}_2 & & | \\ & & \text{R}'_1 \end{array} \quad (\text{IV'})$$

卷之三

中の中の  $\beta$ ,  $K_1$  ~  $K_4$  は別記の通り) とし、次に、一般式 (1) のギリフェニエーテルについて説明すると、Qの代表的な例として、次の4種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

以下余白)

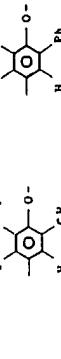
等がある。

338

## 特開平4-91160 (5)

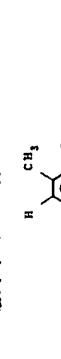
(式中、R<sub>9</sub>～R<sub>15</sub>は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、R<sub>14'</sub>、R<sub>15'</sub>が同時に水素であることはない。)

(iii) 次の一般式で表わされる末端基、



等が挙げられる。

一般式 (VI) の単位の例としては、



(式中、R<sub>16</sub>～R<sub>20</sub>は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、R<sub>21</sub>～R<sub>23</sub>は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、Ar'はアリール基、置換アリール基を表わす。)

(iv) 上記式 (II) および一般式 (V) ～(VII) の

単位または末端基に対し、ステレン、メタクリル

ハライドは、一例のみあるいは二種以上をあわせて用いることができる。

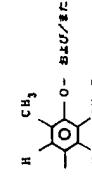
次に一般式 (IV) のアルケニルハライドの具は的性を挙げると、アリルクロライド、アリルブロマイド、アリルオオダイド、4・ブロモ・1・ブテン、トランス・オヨビ・ナマハシス・1・ブロモ・2・ブテン、1・クロロ・2・メチル・2・ブロベン、5・ブロモ・1・ベンゼン、4・ブロモ・2・メチル・2・ブテン、6・ブロモ・1・ヘキセン、5・ブロモ・2・メチル・2・ベンゼン等がある。

一般式 (IV) のアルケニルハライドの具体的な例を挙げるとブロバルギルクロライド、ブロバルギルブロマイド、ブロバルギルオオダイド、4・ブロモ・1・ブチル・5・ブロモ・1・ベンゼン、5・ブロモ・2・ベンゼン、1・ヨード・2・ベンゼン、1・ヨード・3・ヘキシン、6・ブロモ・1・ヘキシン等がある。

これらのアルケニルハライドおよびアルキニル

## 特開平4-91160 (6)

以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかしながらハロゲンが特に燃点、臭気



(式中、Rは前記アルケニル基 (III') および (VII) またはアルキニル基 (IV') を表わす。)

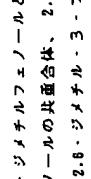
さらには上記の他、次の単位を含むこともある。



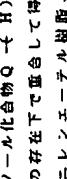
(式中、Zはハロゲンを表わす。)

上記一般式 (VIII) に由来するハロゲンの含量は、該ポリフェニレンエーテル樹脂を基準として0以上30重量%以下の範囲である、より好ましくは0

上記一般式 (VIII) の単位を含むことは、



(式中、Zはハロゲンを表わす。)



(式中、Zはハロゲンを表わす。)

2,6-ジメチルフェノールの単位組合で構成されるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体、

2,6-ジメチルフェノールの単位組合で構成される

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-30122号、特開平1-29748号に開示されているような一般式 (V) および (VI) の単位を含む共重合体、例えば特開平1-135783号に開示されている

ような一般式 (V) の単位および一般式 (VI) の末端基を含む樹脂等。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の他の例としては、次のような繰返し単位を含む樹脂を挙げることができる。

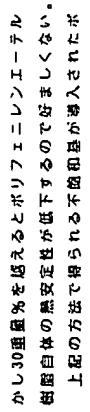
(以下余白)

## 特開平4-91160 (7)

以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが必要である。しかしながらハロゲンが特に燃点、臭気

である場合には、本発明の強化性ポリフェニレンエーテル・エボキシ樹脂組成物に燃点を付与できるという効果がある。燃点性を付与する組合方式の組合体の燃点性が低下するので好ましくない。

しかし30重量%を越えるとポリフェニレンエーテル樹脂自体の燃点性が低下するので好ましくない。上記の方法で得られる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、



である場合には、本発明の強化性ポリフェニレンエーテル樹脂組合体に燃点性を付与できる。

2,6-ジメチルフェノールの単位組合で構成される

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体、

2,6-ジメチルフェノールの単位組合で構成される

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-30122号、特開平1-29748号に開示されているような一般式 (V) および (VI) の単位を含む共重合体、例えば特開平1-135783号に開示されている

ような一般式 (V) の単位および一般式 (VI) の末端基を含む樹脂等。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の他の例としては、次のような繰返し単位を含む樹脂を挙げることができる。

(以下余白)

2,6-ジメチル-4・ブロモフェノールの共重合体、4・ジアリル-4・ブロモフェノールと2,6-ジメチル

2,6-ジアリル-4・ブロモフェノールの共重合体、4・ジアリル-4・ジブレニルフェノールと2,6-ジメチル

2,6-ジアリル-4・ジブレニルフェノールの共重合体、4・ジアリル-4・ジブレニルフェノールと2,6-ジメチル

2,6-ジアリル-4・ジブレニルフェノールの共重合体、4・ジアリル-4・ジブレニルフェノールと2,6-ジメチル



て上で説明した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材より構成される。本発明に用いられる基材としては、ローピングクロス、クロス、ショットドマット、サーフェンシングマットなどの各種ガラス布またはガラス不織布；セラミック纖維布、金剛継縫織布およびその他の合糸布、アスベスト布、ポリビニルアルコール織物、天然の無機纖維布；ポリエチレン織、ポリエチレン織、アクリル織、全芳香族ポリアミド織などとの合成織物から得られる織物または不織布；錦布、麻布、フェルトなどを用いて断面組成を解釈することとする。

コットン紙、紙・ガラス混紡紙などの天然セルロース系布などが、それぞれ繊維で、あるいは二種以上併せて用いられる。

本発明の硬化性複合材料における基材の占める割合は、硬化性複合材料 100重量部を基礎として、45～90重量部、より好ましくは 10～80重量部、さらには 20～70重量部の範囲である。基材に好ましくは 20～70重量部の範囲である。基材から直角解り少くならると複合材料の強化効果が失効する。また基材が 90% 以上を占めると、複合材料の剛性が不十分であり、また基材が 90% 未満の場合、剛性が増す。

本結果第1の項で説明した(a)～(c)成分と、必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた状態する方法が挙げられる。

合浸は浸漬(ティッピング)、塗布等によつて行われる。合浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や適度の異なる複数の溶液を用いて合浸を繰り返し、最終的に希望する組成を得る方法である。

成形および硬化は、温度80～300℃、圧力0.1～1000kg/cm<sup>2</sup>、時間1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度150～250℃、圧力1～500

はねば、時間1分～5時間の範囲で行なうことができる。  
最後に本発明の第5、第6、および第7である  
銀板、銀箔、金屬張り銀板について説明する。

本発明の被覆体とは、本発明の第4として上で説明した硬化複合材料と金属より構成されるものである。また銀板とは、同じく硬化複合材料と金属より構成されるものであり、金属強り層板とは、硬化複合材料、金属性、および金属板層板とは、硬化複合材料、金属性、および金属板

ここでは用いられる金属性としては、例えば鋼材、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限られないが、5～200 μm、より詳しくは5～100 μmの範囲である。

また金属板としては、例えば鉄板、アルミニウム板、ケイ素鋼板、ステンレス板等が挙げられる。その厚みは特に限されないが、0.2mm～10mm、より詳しくは0.2mm～5mmの範囲である。金属板は使用に先立ち、その接着性を改善するため研削または表面強度を増すために表面に熱硬化性樹脂を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を擧げることができる。

例えば銀層体においては、硬化性複合材料と金属層が任意の層構成で組合される。金属層は表面としても中間層としても用いることができる。

銀層板においては、金属板をベースとしてその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。金属張り銀層板においては、金属板をベースとしてその片面または両面に硬化性複合材料を介して

金属性が粗相される。この段金属性は最表面として用いられるが、最表面以外に中間層として用いてもよい。

上記の他、粗層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

金属性および金属性の接着には接着剤を用いることでもできる。接着剤としては、エボキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

この公知の方法にしたがつて $\eta_{sp}/C = 0.56$ のシリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)より合成した。

このアリル基置換ポリフェニレンエーテルとトリアリルソシアヌレート、シリカバーレーン、開始剤、燃焼剤および燃焼助剤を表1に示した組成でクロロホルムに溶解または分散させ、テフロン板上に沈して成膜した。得られたフィルムは厚さが約100μmであった。成膜性は良好であった。このフィルムをエーオーブン中で乾燥させた

上記の組成成形においては、未光沢品4と同様の条件で行なうことができる。

〔実施例〕

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの場合に限定するものではない。

(実施例 1)

平均粒径率14%、 $\eta_{sp}/C = 0.62$  (30°C., 0.5 g/dL クロロホルム溶液) のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを特許昭64-69629号に開示さ

ばく、真空ノレバ中に 200 ㎠ × 50 ㎠ の鏡面で成形、固化させ、厚さ約 1 mm の硬化物を得た。

この硬化物はトリクロロエチレン中で 5 分間煮成しても外因に変化は認められなかった。物性を表 1 に示す。

(比較例 1)

実施例 1 に示した組成のうちシリカバールーンを用いなかった以外は同じ条件でフィルムを作成した。

543

## 2. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 3. ハンダ耐熱性

エーテルとトリアリルイソシアヌレート、シリカバーレン、開始剤、難燃剤および難燃助剤を表1に示した組成でトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオーブン中で乾燥させた。

この選択性試合材料を成形後の厚みが約 0.6 mm となるように成形板を合わせて、その両面に厚さ 35 μm の鋼板を重ね、プレス成形機により 200 °C × 60 分 × 40 kg/cm<sup>2</sup> で成形・硬化させて試験体を得た。

## 5. 電気性

鋼板を除去した試験体から長さ 127 mm、幅 12.7 mm の試験片を切り出し、UL - 94 の試験法に準じて行った。  
(実施例 5 ～ 6)

## 1. 亂トリクロロエチレン性

鋼板を除去した試験体を 25 mm 内に切り出し、トリクロロエチレン中で 5 分間煮沸し、外観の変化を観察により観察した。

## 2. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 3. ハンダ耐熱性

鋼板を除去した試験体を 25 mm 角に切り出し、260 °C のハンドル浴中に 120 分間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

## 4. 燐電引剥離試験

試験体から幅 20 mm、長さ 100 mm の試験片を切り出し、鋼板面に幅 10 mm の平行な切り込みを入れた後、面に対して垂直なる方向に 50 mm/min の速さで速極的に鋼板を引き剥離し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した。

## 5. 電気性

鋼板を除去した試験体から長さ 127 mm、幅 12.7 mm の試験片を切り出し、UL - 94 の試験法に準じて行なった以外は実施例 2 ～ 4 とおなじ条件で組成を行った。

## 6. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 7. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 8. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 9. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 10. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 11. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

## 12. 烟電甲、煙電正接

1 MHz で測定を行った。

(実施例 2 ～ 4)

実施例 1 と同じアリル基置換セリコンエニシレンエーテルとトリアリルイソシアヌレート、シリカバーレン、開始剤、難燃剤および難燃助剤を表1に示した組成でトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオーブン中で乾燥させた。この選択性試合材料を成形後の厚みが約 0.6 mm となるように成形板を合わせて、その両面に厚さ 35 μm の鋼板を重ね、プレス成形機により 200 °C × 60 分 × 40 kg/cm<sup>2</sup> で成形・硬化させて試験体を得た。

この選択性試合材料を成形板を 25 mm 内に切り出し、トリクロロエチレン中で 5 分間煮沸し、外観の変化を観察により観察した。

(実施例 5)

鋼板を除去した試験体を 25 mm 角に切り出し、260 °C のハンドル浴中に 120 分間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

(実施例 6)

鋼板を除去した試験体を 25 mm 角に切り出し、260 °C のハンドル浴中に 120 分間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

(実施例 7)

シリカバーレンを二酸化チタンに替えて、表1に示す組成で行なった以外は実施例 2 ～ 4 とおなじ条件で組成を行った。

(実施例 8)

鋼板を除去した試験体を 25 mm 角に切り出し、260 °C のハンドル浴中に 120 分間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

(実施例 9)

この組成の試験体を 2 枚重複し、200 °C、30 分、40 kg/cm<sup>2</sup> の条件でプレス成形して試験板を作製した。この組成の熱抵抗は 25 °C/W であり、アルミニウム板を使用しない場合 (6 °C/W) に比べて熱放散性に優れたものであった。

熱抵抗は 35 mm × 50 mm のサンプル上に回路を形成し、100 口のチップ抵抗をハンダ付けし、電圧印加後の温度上昇を測定することにより行った。

(以下余白)

	表 1 (実施例)							表 1 (実験)						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
不溶物が導入されたボリマー	15	45	10	10	10	65	10	45	10	45	10	45	10	60
フェニルエーテル樹脂	アリル													
(重量比)	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%
T A I C	15	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験用糊料	シリカ													
(重量比)	バルーン													
開始剤	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
組成物	PH15B	PB15B												
組成物	DBDPO													
(重量比)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
組成物	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													
(重量比)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
糊料	クロス													
組成物	PH15B													

注 1) PH15B (日本興研 ハーベンジン25B)  
2) DBDPO (テブロモクニオキサイド、糊子 A F1012)  
3) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (日本興研 PATOK-M)  
4) 亂トリクロロエチレン (以下余白)

	表 1 (実験)							表 1 (実験)						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
比荷	1.1	2.1	2.1	1.6	4.2	5.3	7.4	7.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	3
溶融正接 (1MHz)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
熱的クリオエマルジョン性 <sup>4)</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	—	IPB91上	IPB91上	IPB91上	IPB91上	IPB91上	IPB91上	IPB91上						
鋼板剥離かし強さ	—	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
重量比 U1-U34	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O
組成物基底	X万円	17	18	20	15	23	21	18	—	—	—	—	—	—
(1kg)	V75W	45	23	24	19	25	24	21	—	—	—	—	—	—
糊料	2.25W	70	105	103	44	107	102	99	—	—	—	—	—	—
組成物	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B	PH15B

注 1) PH15B (日本興研 ハーベンジン25B)

2) DBDPO (テブロモクニオキサイド、糊子 A F1012)

3) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (日本興研 PATOK-M)

4) 亂トリクロロエマルジョン性 O...O間に直接結ばれなかった

(比較例2～3)

無機充填材を用いないで表1に示す組成で行つ  
た以外は実施例2～4とおなじ条件で強化体を併

した。

(発明の効果)

本発明の強化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は接着性に優れ、かつ広範囲に亘って接着率を向上することができる。また耐熱性、寸法安定性にも優れており、電気産業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において接着材料、绝缘材料、耐熱材料として有用である。とくに片面、両面、多層プリント基板、セミリジッド基板、金属ベース基板、多層プリント基板用プリフレグとして評価に用いられる。

特許出願人 沖化成工業株式会社

代理人 井四士 野崎 雄也